

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

H05K 1/03

C08G 73/10

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99120494.8

[43]公开日 2000年6月28日

[11]公开号 CN 1258187A

[22]申请日 1999.12.21 [21]申请号 99120494.8

[30]优先权

[32]1998.12.21 [33]JP [31]363345/1998

[32]1999.1.21 [33]JP [31]13654/1999

[71]申请人 索尼化学株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 高桥敏 波木秀次

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 杨丽琴

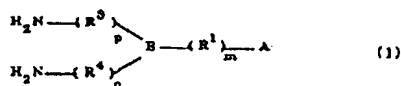
权利要求书 5 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 柔性印刷板、聚酰胺酸和含有该聚酰胺酸的聚酰胺酸清漆

[57]摘要

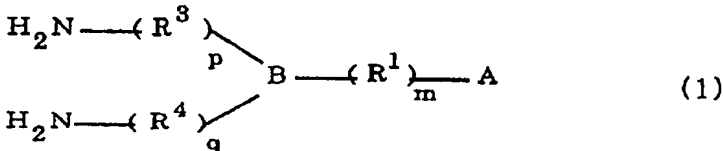
一种柔性印刷板,其中由二胺和二酸酐加成聚合得到的聚酰胺酸的酰亚胺化得到的聚酰亚胺在金属箔上形成绝缘层,所说柔性印刷板的特征在于该二胺包括通式 1 表示的特定的咪唑基-二氨基吡嗪;

(其中 A 是咪唑基;R¹是亚烷基;m 是 0 或 1;R²是烷基;n 是 0, 1 或 2;R³和 R⁴是亚烷基;p 和 q 每一个都是 0 或 1;并且 B 是吡嗪残基、二噁残基或三噁残基)。

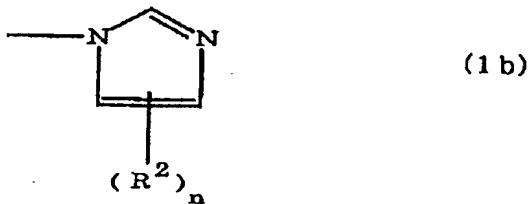
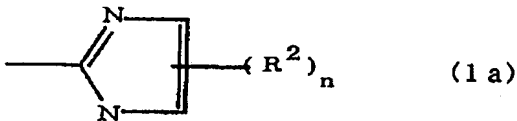


ISSN 1008-4274

5 胺包括通式 1 表示的咪唑基-二氨基吡嗪;

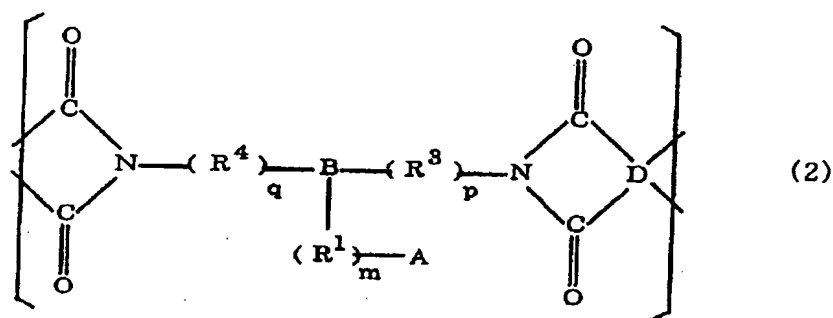


(其中 A 是通式 1a, 1b, 或 1c 表示的咪唑基;

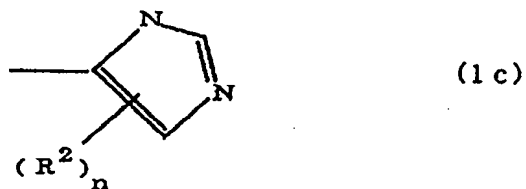
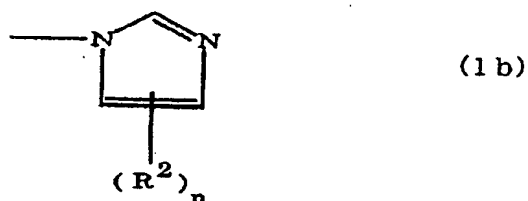
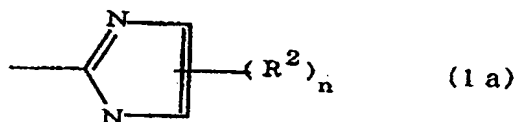


10 R¹是亚烷基; m是0或1; R²是烷基; n是0, 1或2; R³和R⁴是亚烷基; p和q每一个都是0或1; 并且B是吡啶残基、二嗪残基或三嗪残基)。

2、根据权利要求1的一种柔性印刷板，其中聚酰亚胺含有通式2表示的亚氨基单元；



(其中 A 是通式 1a, 1b 或 1c 表示的咪唑基:



5

R^1 是亚烷基; m 是 0 或 1; R^2 是烷基; n 是 0, 1 或 2; R^3 和 R^4 是亚烷基; p 和 q 每一个都是 0 或 1; B 是吡嗪残基、二噁残基或三噁残基; 并且 D 是二酸酐残基)。

3、根据权利要求 1 的一种柔性印刷板, 其中 B 是一种三噁残基。

10

4、根据权利要求 1 的一种柔性印刷板, 其中通式 1 的咪唑基-二氨基吡嗪包括: 2,4-二氨基-6-[2-(2-甲基-1-咪唑基)乙基]-均三噁, 2,4-二氨基-6-[2-(2-乙基-1-咪唑基)乙基]-均三噁, 2,4-二氨基-6-[1-(2-十一烷基-1-咪唑基)乙基]-均三

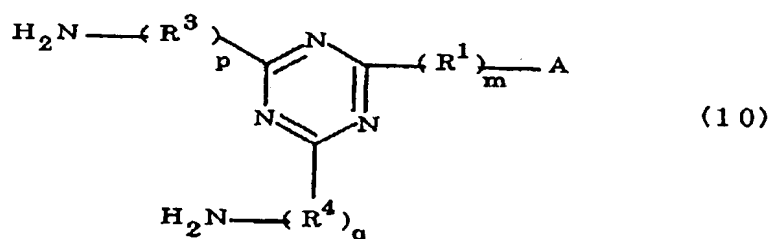
嗟, 2,4-二氨基-6-[2-(2-咪唑基)乙基]-均三嗟, 2,4-二氨基-6-[2-(1-咪唑基)乙基]-均三嗟, 2,4-二氨基-6-(2-乙基-4-咪唑基)-均三嗟, 2,4-二氨基-6-[2-(4-甲基-1-咪唑基)乙基]-均三嗟, 2,4-二氨基-6-(2-乙基-5-甲基-4-咪唑基)-均三嗟, 2,4-二氨基-6-(4-乙基-2-甲基-1-咪唑基)-均三嗟, 2,4-二氨基-6-[3-(2-甲基-1-咪唑基)丙基]-均三嗟, 2,4-二氨基-6-[4-(2-咪唑基)丁基]-均三嗟, 2,4-二氨基-6-[2-(2-甲基-1-咪唑基)丙基]-均三嗟, 2,4-二氨基-6-[1-甲基-2-(2-甲基-1-咪唑基)乙基]-均三嗟, 2,4-二氨基-6-[2-(2,5-二甲基-1-咪唑基)乙基]-均三嗟, 2,4-二氨基-6-[2-(2,4-二甲基-1-咪唑基)乙基]-均三嗟, 或 2,4-二氨基-6-[2-(2-乙基-4-甲基-1-咪唑基)乙基]-均三嗟。

5、根据权利要求 1 的一种柔性印刷板, 其中二胺还包括选自 4,4'-二氨基二苯醚、对苯二胺、4,4'-二氨基-N-苯甲酰苯胺、4,4'-双(对氨基苯氧)二苯砜、和 2,2-双[4-(4-氨基苯氧)苯基]丙烷的芳族二胺。

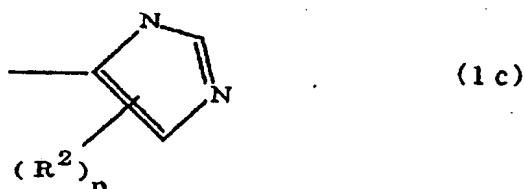
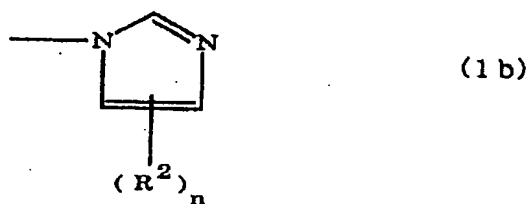
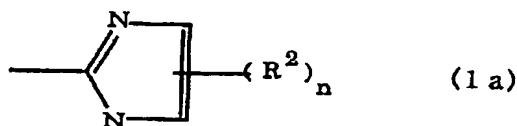
6、根据权利要求 5 的一种柔性印刷板, 其中咪唑基-二氨基¹⁰三嗟/芳族二胺的摩尔比为 2/98-10/90。

7、根据权利要求 1 的一种柔性印刷板, 其中二酸酐包括选自苯四甲酸二酐、3,4,3',4'-二苯基四甲酸二酐、3,4,3',4'-二苯酮四甲酸二酐或 3,4,3',4'-二苯砜四甲酸二酐的芳族酸酐。

8、一种二胺和二酸酐加成聚合得到的聚酰胺酸, 其中所述聚酰胺酸的特征在于二胺包括通式 10 表示的咪唑基-二氨基三嗟;



(其中 A 是通式 1a, 1b 或 1c 表示的咪唑基:



R^1 是亚烷基; m 是 0 或 1; R^2 是烷基; n 是 0, 1 或 2; R^3 和 R^4 是亚烷基; p 和 q 每一个都是 0 或 1)。

9、根据权利要求 8 的一种聚酰胺酸, 其中通式 10 的咪唑基-二氨基三嗪包括 2,4-二氨基-6-[2-(2-甲基-1-咪唑基)乙基]-均三嗪, 2,4-二氨基-6-[2-(2-乙基-1-咪唑基)乙基]-均三嗪, 2,4-二氨基-6-[1-(2-十一烷基-1-咪唑基)乙基]-均三嗪, 2,4-二氨基-6-[2-(2-咪唑基)乙基]-均三嗪, 2,4-二氨基-6-[2-(1-咪唑基)乙基]-均三嗪, 2,4-二氨基-6-(2-乙基-4-咪唑基)-均三嗪, 2,4-二氨基-6-[2-(4-甲基-1-咪唑基)乙基]-均三嗪, 2,4-二氨基-6-(2-乙基-5-甲基-4-咪唑基)-均三嗪, 2,4-二氨基-6-(4-乙基-2-甲基-1-咪唑基)-均三嗪, 2,4-二氨基-6-[3-(2-甲基-1-咪唑基)丙基]-均三嗪, 2,4-二氨基-6-[4-(2-咪唑基)丁基]-均三嗪, 2,4-二氨基-6-[2-(2-甲基-1-咪唑基)丙基]-均三嗪, 2,4-二氨基-6-[1-甲基-2-(2-甲基-1-咪唑基)乙基]-均三嗪, 2,4-二氨基-6-[2-(2,5-二甲基-1-咪唑基)乙基]-均三嗪, 2,4-二氨基-6-[2-(2,4-二甲基-1-咪唑基)乙基]-均三嗪, 或 2,4-二氨基-6-[2-(2-乙基-4-甲基-1-咪唑基)乙基]-均三嗪。

10、根据权利要求 8 的一种聚酰胺酸, 其中二胺还包括选自 4,4'-二氨基二苯醚、对苯二胺、4,4'-二氨基-N-苯甲酰苯胺、4,4'-双(对氨基苯氧)二苯砜、和 2,2-双[4-(4-氨基苯氧)苯基]丙烷的芳族二胺。

11、根据权利要求 10 的一种聚酰胺酸, 其中咪唑基-二氨基¹⁰三嗪/芳族二胺的摩尔比为 2/98-10/90。

12、根据权利要求 8 中的一种聚酰胺酸，其中二酐包括选自苯四甲酸二酐、3,4,3',4'-二苯基四甲酸二酐、3,4,3',4'-二苯酮四甲酸二酐或 3,4,3',4'-二苯砒四甲酸二酐的芳族酸酐。

13、一种通过将权利要求 8 中的聚酰胺酸溶解在一种溶剂中得到的聚酰胺酸清漆。

14、一种通过将权利要求 8 中的聚酰胺酸酰亚胺化而得到的聚酰亚胺。

说明书

柔性印刷板、聚酰胺酸和 含有该聚酰胺酸的聚酰胺酸清漆

5

本发明涉及含有一个防锈聚酰亚胺绝缘层的柔性印刷板。本发明也涉及一种通过酰亚胺化处理产生防锈聚酰亚胺的新型聚酰胺酸。

没有在其间置于粘合剂，聚酰亚胺绝缘层直接在金属箔例如铜箔上形成的柔性印刷板是按下述方法制备的：首先将芳族二胺（例如对苯二胺）和芳族二酸酐（例如苯四甲酸二酐）在溶剂（例如 N-甲基-2-吡咯烷酮）中加成聚合得到的聚酰胺酸清漆涂布到铜箔上，并且干燥得到一个聚酰胺酸层（聚酰胺前体层），接着对该产品进行加热并且在 300°C-350°C 酰亚胺化形成一个聚酰亚胺绝缘层。

这样的聚酰胺酸也用作模制品、膜、绝缘清漆、粘合剂等的起始原料。

15 聚酰胺酸中羰基存在的缺点在于，当铜箔以上述方式用聚酰胺酸清漆涂布时，铜箔表面会被腐蚀褪色，并且产生铜离子导致在柔性印刷板中的电子迁移。

通常将基于咪唑的防锈剂（例如 Asahi Denka 生产的 Adekastub CDA-1）加入到用于制备柔性印刷板的聚酰胺酸清漆中。

20 通常使用的防锈剂的缺点在于，它们在聚酰胺酸清漆中的溶解差，在酰亚胺化过程中当加热到高温时会在聚酰亚胺表面产生过多的白化，并且减小聚酰亚胺与铜箔之间的粘结强度。此外，在酰亚胺化过程中防锈剂会溅出形成一种树脂状物质，该树脂状物质沉积在酰亚胺化设备或柔性印刷板产品上并污染它们。

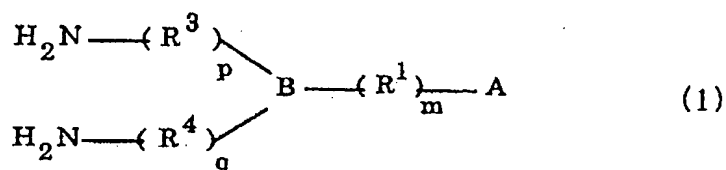
25 本发明的一个目的是提供一种柔性印刷板，该柔性印刷板的聚酰亚胺绝缘层对铜箔有足够的粘结强度并且即使在不使用例如在聚酰胺酸的酰亚胺化过程中会促进白化和树脂状物质形成的那些防锈剂的情况下，也不会发生与电子迁移有关的问题，本发明正是为了克服现有技术的上述缺点而完善的。

本发明的另一个目的是提供作为这些聚酰亚胺前体的新型聚酰胺酸。

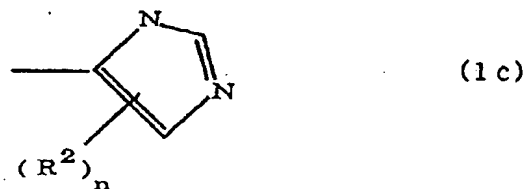
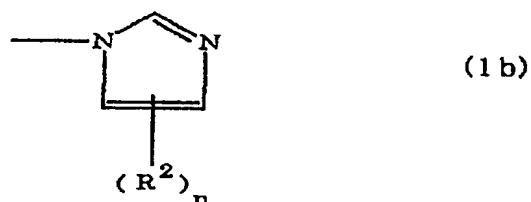
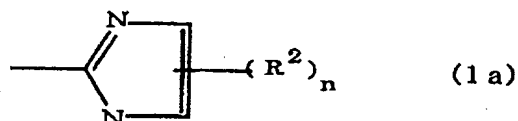
30 发明者完善了本发明是基于发现了，所述目的可以通过如下的方法达到：

使用特定的咪唑基-二氨基嘧啶作为聚酰胺酸的二胺组分，在聚酰胺酸主链中引入嘧啶结构，并且在其侧链中引入咪唑环。

具体地说，本发明提供了一种柔性印刷板，其中，将由二胺和二酸酐加成聚合得到的聚酰胺酸的酰亚胺化得到的聚酰亚胺在金属箔上形成绝缘层，其中该柔性印刷板的特征在于二胺包括通式 1 表示的咪唑基-二氨基嘧啶：

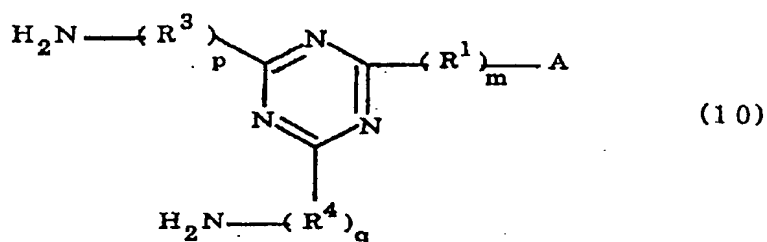


(其中 A 是通式 1a, 1b, 或 1c 表示的咪唑基；

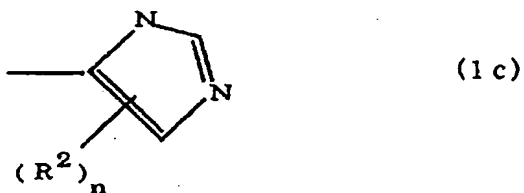
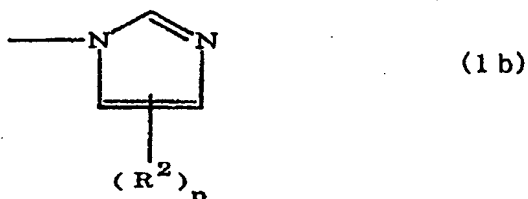
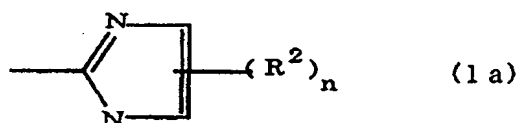


R^1 是亚烷基； m 是 0 或 1； R^2 是烷基； n 是 0, 1 或 2； R^3 和 R^4 是亚烷基； p 和 q 每一个都是 0 或 1；并且 B 是嘧啶残基、二嘧啶残基或三嘧啶残基。

本发明也提供了一种通过二胺和二酸酐加成聚合得到的新型聚酰胺酸，其中所述聚酰胺酸的特征在于二胺包括通式 10 表示的咪唑基-二氨基三嗪：



(其中 A 是通式 1a, 1b 或 1c 表示的咪唑基:



5

R^1 是亚烷基; m 是 0 或 1; R^2 是烷基; n 是 0, 1 或 2; R^3 和 R^4 是亚烷基; p 和 q 每一个都是 0 或 1)。

本发明的这些和其它目的、特点和优点将在下面的详述中进行描述或变得清楚。

10

现在详细地描述本发明的柔性印刷板。

本发明的柔性印刷板是通过在金属箔上形成由聚酰亚胺组成的绝缘层而构型的。一种从二胺和二酸酐加成聚合得到的聚酰胺酸的酰亚胺化得到的化合物可以用作这样的聚酰亚胺。在此, 加成聚合和酰亚胺化的条件可以合适的建

立在通常用于聚酰胺酸的加成聚合和酰亚胺化的条件上。

在本发明的柔性印刷板中,至少通式 1 表示的咪唑基-二氨基 γ 嗪可以用作这样的二胺。

在此,当 m 为 0 时,没有亚烷基基团 R^1 ,并且咪唑环和 γ 嗪、二嗪或三嗪残基直接键合。当 m 为 1 时,亚甲基、亚乙基和亚丙基可以是亚烷基 R^1 的实例。

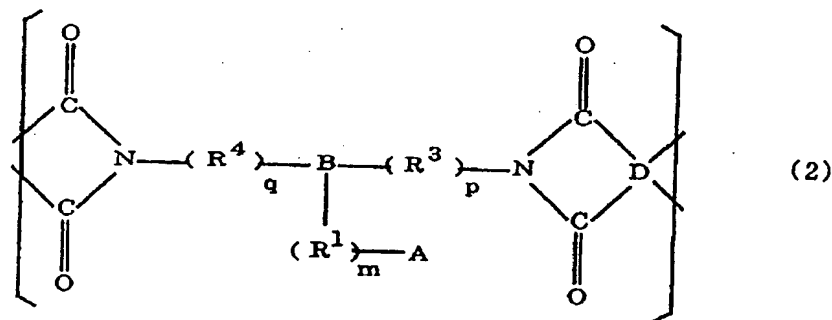
当 n 为 0 时,没有烷基 R^2 ,并且有一个氢原子与咪唑环连接。当 n 为 1 时甲基和乙基可以是烷基 R^2 的实例。当 n 为 2 时,有两个 R^2 基与咪唑环连接,并且甲基和乙基可以单独作为每一类型烷基 R^2 的实例。 R^2 可以间或与咪唑环的氮原子直接连接。

当 p 为 0 时,没有亚烷基 R^3 ,并且氨基直接与 γ 嗪、二嗪或三嗪残基连接。当 p 为 1 时,亚甲基和亚乙基可以作为亚烷基 R^3 的实例。

当 q 是 0 时,没有亚烷基 R^4 ,并且氨基直接与 γ 嗪、二嗪或三嗪残基连接。当 q 为 1 时,亚甲基和亚乙基可以作为亚烷基 R^4 的实例。

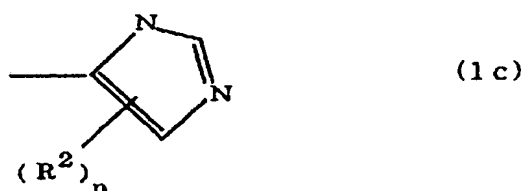
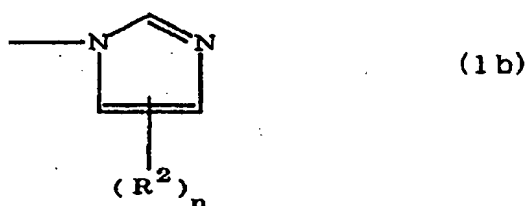
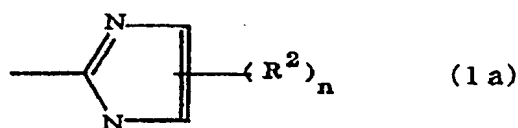
B 是一个 γ 嗪、二嗪或三嗪残基。在具有这些残基的二胺中,优选具有三嗪残基的二胺,这是因为它们容易合成并且在市场中易于购得。

由二酸酐和通式 1 的二胺的加成聚合得到的聚酰胺酸的酰亚胺化得到的聚酰亚胺含有通式 2 表示的亚氨单元。



20

(其中 A 是具有与上述相同的通式 1a, 1b 或 1c 表示的咪唑基:



其中 $R^1, R^2, R^3, R^4, m, n, p, q$ 和 B 与上述相同, 并且 D 是二酸酐残基)。

该聚合物本身是防锈的, 这是因为含有这种亚氮单元的聚酰亚胺在其侧链上含有具有防锈性能的咪唑残基。由含有亚氮单元的聚酰亚胺形成的绝缘层将由此得到一柔性印刷板, 该柔性印刷板的聚酰亚胺绝缘层对铜箔有足够的粘结强度, 并且即使在不使用例如在聚酰胺酸的酰亚胺化过程中促进白化和树脂状物质形成的那些防锈剂的情况下, 也不会发生与电子迁移有关的问题。

为了防止柔性印刷板(和由它制成的电路板)过多的卷曲(或由于卷曲在聚酰亚胺一侧形成凸出), 优选用于本发明的聚酰亚胺的线性热膨胀系数与所用金属箔的线性热膨胀系数相同或稍大。聚酰亚胺的线性热膨胀系数可以通过日本专利申请公开文本昭 60-157286 和其它文献中公开的将二胺和二酸酐结合使用的方法来调整。

根据本发明, 在含有通式 1 的咪唑基-二氨基吡嗪的聚酰亚胺中, 含有的聚酰亚胺的伸长率降低, 并且这种材料随着咪唑基-二氨基吡嗪使用量的增加而变脆或者耐热性变差, 但是结合使用其它二胺赋予聚酰亚胺以膜强度允许将该材料用于柔性印刷板中。

尽管等摩尔比是优选的, 但是二胺和二酸酐的添加量可以偏向二胺过量或二酸酐过量。

下述化合物（其中 p 和 q 都为 0）可以引用作为通式 1 中优选咪唑基-二氨基吡嗪的具体实例。

2,4-二氨基-6-[2-(2-甲基-1-咪唑基)乙基]-均三嗪, 2,4-二氨基-6-[2-(2-乙基-1-咪唑基)乙基]-均三嗪, 2,4-二氨基-6-[1-(2-十一烷基-1-咪唑基)乙基]-均三嗪, 2,4-二氨基-6-[2-(2-咪唑基)乙基]-均三嗪, 2,4-二氨基-6-[2-(1-咪唑基)乙基]-均三嗪, 2,4-二氨基-6-(2-乙基-4-咪唑基)-均三嗪, 2,4-二氨基-6-[2-(4-甲基-1-咪唑基)乙基]-均三嗪, 2,4-二氨基-6-(2-乙基-5-甲基-4-咪唑基)-均三嗪, 2,4-二氨基-6-(4-乙基-2-甲基-1-咪唑基)-均三嗪, 2,4-二氨基-6-[3-(2-甲基-1-咪唑基)丙基]-均三嗪, 2,4-二氨基-6-[4-(2-咪唑基)丁基]-均三嗪, 2,4-二氨基-6-[2-(2-甲基-1-咪唑基)丙基]-均三嗪, 2,4-二氨基-6-[1-甲基-2-(2-甲基-1-咪唑基)乙基]-均三嗪, 2,4-二氨基-6-[2-(2,5-二甲基-1-咪唑基)乙基]-均三嗪, 2,4-二氨基-6-[2-(2,4-二甲基-1-咪唑基)乙基]-均三嗪, 或 2,4-二氨基-6-[2-(2-乙基-4-甲基-1-咪唑基)乙基]-均三嗪。

其中, 优选下述化合物: 2,4-二氨基-6-[2-(2-乙基-4-甲基-1-咪唑基)乙基]-均三嗪, 2,4-二氨基-6-[2-(2-甲基-1-咪唑基)乙基]-均三嗪, 或 2,4-二氨基-6-[1-(2-十一烷基-1-咪唑基)乙基]-均三嗪。

在本发明的柔性印刷板中, 用作常规聚酰胺酸的二胺组分的化合物除了通式 1 中的咪唑基-二氨基吡嗪之外可结合使用其他化合物。例如, 优选结合使用的化合物可以是选自 4,4'-二氨基二苯醚、对苯二胺、4,4'-二氨基-N-苯甲酰苯胺、4,4'-双(对氨基苯氧)二苯砜、和 2,2-双[4-(4-氨基苯氧)苯基]丙烷的芳族二胺。

当目的是降低聚酰亚胺的热膨胀性时, 这些芳族二胺中的对苯二胺是优选结合使用的。另外, 当目的是增加聚酰亚胺的热膨胀性时, 4,4'-二氨基二苯醚是优选结合使用的。

通式 1 的咪唑基-二氨基吡嗪与上述芳族二胺的摩尔比优选 2/98-10/90, 这是由于第一组分过分低不能使得到的聚酰亚胺具有足够的防锈性能并倾向于引发电子迁移, 而聚酰亚胺的机械强度或耐热性却随着第一组分用量的增加而降低。

用作常规聚酰胺酸二酐的化合物可以用作组成本发明柔性印刷板中的聚酰亚胺绝缘层的二酸酐（相对于通式 2 中的二酸酐残基 D）。例如, 选自下述化合物的芳族二酸酐优选作这种使用: 苯四甲酸二酐 (PMDA)、3,4,3',4'-二苯基四甲酸二酐 (BPDA)、3,4,3',4'-二苯酮四甲酸二酐 (BTDA) 或 3,4,3',4'-二苯

砒四甲酸二酐 (DSDA)。

对于上述聚酰亚胺绝缘层的厚度并不进行特别限制, 通常为 10—50 μm 。

多种金属箔可以用作本发明的柔性印刷板。优选实例包括铝箔、铜箔和金箔。这些金属箔也可以进行适当的无光处理、电镀或用铝的醇盐、铝的螯合物、硅烷偶联剂或类似物处理。

对金属箔的厚度并不进行特别的限制, 通常为 5—35 μm 。

本发明的柔性印刷板可以按照下述方法制造。

首先, 将通式 1 的咪唑基-二氨基^{IV}噻吩和芳族二胺 (视具体情况结合使用) 加热并溶解在溶剂 (例如 N-甲基-2-吡咯烷酮) 中, 并在 0—90 $^{\circ}\text{C}$, 优选 5—50 $^{\circ}\text{C}$ 氮气或其他惰性气体氛围中将二酸酐缓慢加入的同时使加成聚合进行几个小时。这样就得到了溶解在溶剂中的聚酰胺酸。溶解的聚酰胺酸可以在不进行其他处理的情况下用作本说明中的聚酰胺酸清漆。清漆中使用的溶剂类型、其用量、清漆的粘度、其固含量等可以适当地选择。

随后将该聚酰胺酸清漆用 comma 涂漆机等涂布到金属箔上并干燥, 得到作为聚酰亚胺前体层的聚酰胺酸层。为了防止随后酰亚胺化步骤中起泡, 干燥优选使聚酰胺酸层中的残留挥发量 (未干燥溶剂和酰亚胺化产生的水的量) 为 50% 或更低这样的方式进行。

将得到的聚酰胺酸层在惰性气氛中加热到 300—350 $^{\circ}\text{C}$ 完成酰亚胺化并形成由聚酰亚胺组成的绝缘层。这样就得到了柔性印刷板。

在这样得到的柔性印刷板中, 即使不向聚酰胺酸清漆中加入防锈剂, 铜箔或其他金属箔 (聚酰亚胺形成的表面) 的表面也没有腐蚀或褪色。另外, 用作线路基体的柔性印刷板没有发生通常由于铜离子引起的电子迁移。也可能防止防锈剂在聚酰亚胺表面产生的发白现象或防止酰亚胺化过程中形成的树脂状物质, 并且在铜箔和聚酰亚胺层之间得到足够的粘接强度。

其次, 本发明的新型聚酰胺酸将详述如下。

该新型聚酰胺酸是通过二胺和二酸酐之间的加成聚合得到的。本发明中, 至少通式 10 表示的咪唑基-二氨基三噻吩可以用作这样的二胺。通式 10 中, A, R¹, R², R³, R⁴, m, n, p, q 和 B 与通式 1 中定义的同。

优选的通式 10 的咪唑基-二氨基三噻吩的具体实例与优选的通式 1 的咪唑基-二氨基^{IV}噻吩的具体实例相同。

过程中形成的树脂状物质，并且确保了铜箔和聚酰胺酸层之间有足够的粘接强度。

实施例

本发明将详述如下。

5 工作实施例 1—9；对照实施例 1 和 2

将 11.6g(0.05mol) 2,4-二氨基-6-[2-(2-乙基-4-甲基-1-咪唑基)乙基]-均三嗪 (2E4MZ, Shikoku Corp. 制造), 81.1g(0.75mol) 对苯二胺 (PDA, Oshin Kasei 制造) 和 40.0g(0.20mol) 4,4'-二氨基二苯醚 (DPE, Wakayama Seika 制造) 在氮气下的夹套 5L 反应釜中溶解在大约 3kg N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP, Mitsubishi Chemical 制造) 溶剂中，并将该溶液保持在 50℃。然后，在缓慢加入 10 294.2g(1.0mol) 3,4,3',4'-二苯基四甲酸二酐 (BPDA, Mitsubishi Chemical 制造) 下使反应进行 3 小时。这样就得到了含有工作实施例 1 的聚酰胺酸并且固含量大约 14%和粘度为 15Pa.s(25℃)的聚酰胺酸清漆。将该清漆涂布到铜箔上并在 100℃或更低温度（该温度低于酰亚胺化温度）下干燥，得到厚度大约 5μm 的 15 聚酰胺酸膜层。通过表面反射技术 (ATR 技术) 测试了该膜层的 IR 吸收谱图。结果,测试的属于聚酰胺酸的宽特征吸收是 1710cm⁻¹(COOH), 1660 cm⁻¹(CONH), 和 2900 cm⁻¹—3200 cm⁻¹(COOH, NH₂)。

根据表 1 的混合组合物，重复工作实施例 1 中的相同方法得到工作实施例 2—9 和对照实施例 1 和 2 的聚酰胺酸清漆。

20 用于表 1 的化合物如下。

(二酸酐)

BPDA: 3,4,3',4'-二苯基四甲酸二酐

PMDA: 苯四甲酸二酐

(二胺)

25 2E4MZ: 2,4-二氨基-6-[2-(2-乙基-4-甲基-1-咪唑基)乙基]-均三嗪

2MZ: 2,4-二氨基-6-[2-(2-甲基-1-咪唑基)乙基]-均三嗪

C11Z: 2,4-二氨基-6-[2-(2-十一烷基-1-咪唑基)乙基]-均三嗪

PDA: 对苯二胺

DPE: 4,4'-二氨基二苯醚

30

表 1

实施例	二酐	二胺			摩尔比
		(a)	(b)	(c)	(a)/(b)/(c)
工作实施例					
1	BPDA	2E4MZ	PDA	DPE	5/75/20
2	BPDA	2E4MZ	PDA	DPE	7.5/75/17.5
3	BPDA	2E4MZ	PDA	DPE	10/75/15
4	BPDA	2E4MZ	PDA	DPE	2/78/20
5	BPDA	2MZ	PDA	DPE	5/75/20
6	BPDA	C11Z	PDA	DPE	5/75/20
7	BPDA	2E4MZ	DPE	—	5/95/-
8	BPDA	2E4MZ	PDA	DPE	12.5/75/12.5
9	PMDA	2E4MZ	PDA	DPE	5/75/20
对照实施例					
1	BPDA	—	PDA	DPE	-/80/20
2	PMDA	—	—	DPE	-/-/100

随后, 将用 2% 盐酸轻微刻蚀的铜箔 (Mitsui Kinzoku 制造的电解箔 SQ-VLP) 用工作实施例 1—9 和对照实施例 1 和 2 的聚酰胺酸清漆涂布并干燥, 得到厚度为 10 μ m 的聚酰胺酸层。将得到的层合材料置于 40℃, 相对湿度 90% 大气下, 并用肉眼观察铜箔表面的褪色。结果 (防锈性能) 列在表 2 中。

5 随后, 用与上述相同的聚酰胺酸清漆和铜箔制造柔性印刷板。用聚酰胺酸清漆涂布该铜箔并干燥形成厚度为 25 μ m 的聚酰胺酸层, 并将该层在 350℃ 氮气中酰亚胺化 15 分钟。

10 将得到的柔性印刷板的铜箔用导体(conductor)间隔 0.1mm 绘制图案形成平行电路, 得到电路板。将该电路板在 85℃/90% 相对湿度大气下并在两相邻导体图案之间施加 50v 直流电电压下放置 7 天。之后测试两相邻导体图案之间的电阻, 也测试了电子迁移。10⁷ Ω 或更高的电阻被认为是可以接受的。

在 23℃ 和 260℃ 下根据 JIS C 6471 (在宽为 1.59mm, 90° 方向剥离), 也测试了柔性印刷板的聚酰亚胺层的剥离强度(kg/cm)作为粘接强度。

表 2

实施例	防锈性能	电子迁移	粘合强度(kg/cm)
-----	------	------	-------------

(褪色)			23℃	260℃
工作实施例				
1	无	合格	1.80	1.55
2	无	合格	1.62	1.50
3	无	合格	1.67	0.90
4	无	合格	1.48	1.05
5	无	合格	2.06	1.68
6	无	合格	1.34	1.00
7	无	合格	2.18	1.55
8	无	合格	1.45	0.75
9	无	合格	1.75	1.30
对照实施例				
1	快速褪色	不合格 (短路)	1.05	0.63
2	快速褪色	不合格 (短路)	1.25	0.20

表 2 中的结果表明, 本发明具有聚酰胺酸清漆形成的聚酰亚胺绝缘层的柔性印刷板表现出优异的防锈性能而无需使用任何特定的防锈剂, 其中上述聚酰胺酸清漆含有其中使用了特定咪唑基-二氨基吡嗪作为二胺组分的聚酰胺酸。表 2 中也可以看出, 没有电子迁移并且聚酰亚胺绝缘层和铜箔之间具有优异的粘合强度。

通过对照, 没有使用特定咪唑基-二氨基吡嗪作为二胺组分的对照实施例 1 和 2 的柔性印刷板没有表现出防锈性能, 发生了电子迁移并且聚酰亚胺层和铜箔之间的粘接强度不足。

从上面的描述可以看出, 在本发明的柔性印刷板中, 由使用了特定咪唑基-二氨基吡嗪 (例如, 本发明的聚酰胺酸) 的聚酰胺酸形成的聚酰亚胺绝缘层相对于铜箔具有足够的粘接强度, 并且即使在没有使用例如那些在常规的聚酰胺酸的酰亚胺化过程中促进发白和树脂状物质形成的防锈剂的情况下, 也没有发生与电子迁移有关的问题。

1998.12.21 申请的日本专利申请 10-363345 和 1999.1.21 申请的 11-13654 中的全部公开说明书、权利要求和摘要被引用在本文中作参考。